

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

15

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07080311 A

(43) Date of publication of application: 28 . 03 . 95

(51) Int. Cl. B01J 23/89  
 B01D 53/86  
 B01D 53/94  
 B01J 37/02  
 B01J 37/02

(21) Application number: 05189196

(22) Date of filing: 30 . 06 . 93

(71) Applicant: DAIHATSU MOTOR CO.  
LTD CATALER KOGYO KK(72) Inventor: FUJIKAWA HIROTOSHI  
TANAKA HIROHISA  
TAKAHASHI ICHIRO  
SATOU HIRONORI  
MATSUURA SHINJI(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST  
GAS

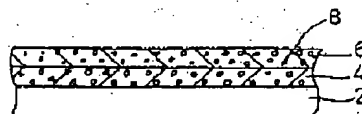
maintained.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst maintaining its activity without destroying the perovskite type crystal structure even at a high temp. above a specified temp. by disposing a specified 1st layer on a carrier substrate and a 2nd layer contg. a specified multipole oxide on the 1st layer and carrying a noble metal in the 1st or 2nd layer.

CONSTITUTION: A 1st layer 4 contg. at least alumina and further contg.  $ZrO_2$  added or carried in the surface layer is disposed on a carrier substrate 2, a 2nd layer 6 contg. a multiple oxide having a perovskite type structure represented by the formula  $Ln_{1-x}A_xMO_3$  (where Ln is one or more kinds of rare earth metals other than Ce, A is Ce or one or more kinds of alkaline earth metals, M is one or more kinds of transition metals and  $0 < x < 1$ ) is disposed on the 1st layer 4 and a noble metal such as Pd 8 is carried in at least one of the 1st and 2nd layers 4, 6 to obtain the objective catalyst. By this structure, the noble metal is hardly sintered even at a high temp. above  $800^\circ C$  in an atmosphere in which exhaust gas varies and high purification activity can be



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-80311

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/89	Z A B A	8017-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				

B 0 1 D 53/ 36 Z A B  
1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-189196

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(71) 出願人 000002967

ダイハツ工業株式会社  
大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(71) 出願人 000104607

キャタラー工業株式会社  
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(72) 発明者 藤川 寛敏

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地  
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン  
ター内

(74) 代理人 弁理士 野口 繁雄

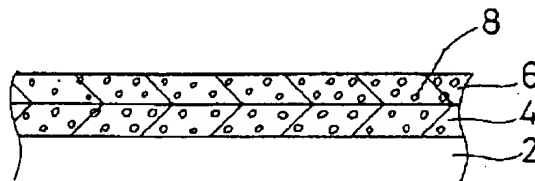
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 ペロブスカイト型複合酸化物を触媒成分とし、アルミナと共存させることによって高温でも高い比表面積を維持できるようにするとともに、 $\text{LaAlO}_3$ の生成を抑えて触媒作用を維持させるようにする。

【構成】 担体基材2上には $\text{ZrO}_2$ で処理されたアルミナと耐熱セリアとが共存した第1層4が形成され、その第1層4上にはペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリアとが共存した第2層6が形成されており、第1層4及び第2層6には貴金属としてパラジウム8が担持されている。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体基材上に設けられ、少なくともアルミナを含み  $ZrO_2$  を添加又は表層に担持した第1層と、前記第1層上に設けられ一般式  $Ln_{1-x}AxMO_3$  ( $Ln$  は  $Ce$  を除く希土類金属、 $A$  は  $Ce$  又はアルカリ土類金属、 $M$  は遷移金属で、いずれも1種又は2種以上、 $0 < x < 1$ ) で示されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含む第2層とを備え、前記第1層と第2層の少なくともいずれかに貴金属が担持されている排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記第1層と第2層の少なくとも一方には  $Ce$  及び  $Zr$ 、又はさらに  $Ce$  以外の希土類金属を含む、少なくとも一部が複合酸化物又は固溶体となっている耐熱性酸化物が共存している請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は800℃より高温で用いても一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)及び酸化窒素( $NO_x$ )の浄化能力に優れた排気ガス浄化用三元触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 希土類金属、アルカリ土類金属及び遷移金属から構成されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物は、CO、HC及び $NO_x$ を浄化する安価な排気ガス浄化用三元触媒として実用化が期待されている(特開昭59-87046号公報、特開昭60-82138号公報参照)。しかし、ペロブスカイト型複合酸化物触媒は800℃以下で使用するのを目的としており、自動車排ガス用触媒のように900℃以上の高温域において高い触媒活性を必要とし、かつ高温での耐久性も満足する必要がある場合には、十分な触媒とはいえない。すなわち、ペロブスカイト型複合酸化物は、900℃以上の高温で使用すると焼結して有効表面積が減少し、触媒活性が著しく低下する。

【0003】 また、ペロブスカイト型複合酸化物はCO、HCの浄化能力は優れているが、 $NO_x$ の浄化能力がやや劣っており、自動車排ガス用の三元触媒として実用に供するには十分ではない。そこで、 $NO_x$ 浄化能力を改善するために、ペロブスカイト型複合酸化物に貴金属を共存させればよいことが知られている。一方、アルミナ(酸化アルミニウム;  $Al_2O_3$ )は900℃以上の高温においても高い比表面積を維持することのできる優れたウォッシュコート材料として知られており、貴金属触媒では広く用いられている。そこで、ペロブスカイト型複合酸化物触媒を900℃以上というような高温で長時間用いることのできる三元触媒とするために、アルミナと共存させ、貴金属を添加することが考えられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ペロブスカイト型複合

2

酸化物をアルミナと共存させた場合、自動車排気ガス中や大気中で800℃程度の高温で使用していると、ペロブスカイト構造の組成中の  $La$  がアルミナと反応して  $LaAlO_3$  を生成することが判明した。この  $LaAlO_3$  は触媒活性を持たず、これが生成することによって触媒作用の優れたペロブスカイト型結晶構造が破壊される問題が生じる。そこで、本発明はペロブスカイト型複合酸化物を触媒成分とし、アルミナと共存させることによって高温でも高い比表面積を維持できるようにするとともに、 $LaAlO_3$  の生成を抑えて触媒作用を維持させるようにした触媒を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の排気ガス浄化用触媒は、担体基材上に設けられ、少なくともアルミナを含み  $ZrO_2$  を添加又は表層に担持した第1層と、その第1層上に設けられ一般式  $Ln_{1-x}AxMO_3$  ( $Ln$  は  $Ce$  を除く希土類金属、 $A$  は  $Ce$  又はアルカリ土類金属、 $M$  は遷移金属で、いずれも1種又は2種以上、 $0 < x < 1$ ) で示されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含む第2層とを備え、第1層と第2層の少なくともいずれかに貴金属が担持されている。好ましい態様では、第1層と第2層の少なくとも一方には  $Ce$  及び  $Zr$ 、又はさらに  $Ce$  以外の希土類金属を含む、少なくとも一部が複合酸化物又は固溶体となっている耐熱性酸化物が共存している。

【0006】 アルミナや耐熱性酸化物は一般に触媒成分の担体として用いられていると同様の状態(形状、粒度、純度、比表面積)で用いればよい。例えば、比表面積は触媒成分を高分散状態に保持するため、 $20m^2/g$  以上が望ましい。耐熱性酸化物中の  $Ce$ 、 $Zr$ 、希土類金属の比率は特に制限されないが、 $Ce$  の100原子に対して  $Zr$  は5~100原子、好ましくは5~50原子、 $Ce$  以外の希土類金属は0~100原子、好ましくは5~30原子の原子比となるように構成する。

【0007】 アルミナや耐熱性酸化物による効果は、800℃を越える高温で長時間使用した後でも触媒成分を高分散状態に維持することである。ペロブスカイト型複合酸化物それ自体も三元触媒として使用できるが、 $NO_x$  に対する浄化能力がHCやCOに対する浄化能力に比べてやや劣っている。そこで、 $NO_x$  に対する活性を高めるためにパラジウムなどの貴金属を少量添加した。貴金属はペロブスカイト型複合酸化物上、又はさらにアルミナ上や耐熱性酸化物上にも担持されている。担持された貴金属は反応するペロブスカイト型複合酸化物上では固溶及び析出現象が起こり、一方、反応しない高比表面積のアルミナや耐熱性酸化物上では析出状態で高分散に担持されることにより、排気ガス変動雰囲気下における800℃を越える高温でも貴金属の焼結が起きにくく、浄化活性が高度に維持される。

【0008】本発明における触媒成分の1つであるペロブスカイト型複合酸化物の割合は触媒全量の1~80重量%が望ましい。1重量%より少ない場合は触媒活性が低く、逆に80重量%より多くなるとアルミナや耐熱性酸化物の効果が現われにくくなり好ましくない。ペロブスカイト型複合酸化物の形状、粒度、純度、比表面積などは触媒成分として通常用いられる状態であればよい。

【0009】他の触媒成分である貴金属は白金族のRu、Rh、Pd、Os、Ir及びPtのうちから選ばれた1種又は2種以上を用いる。これらの貴金属のうちPdを用いた場合にNO<sub>x</sub>浄化特性が最も向上する。貴金属の量は触媒全量に対し0.01~5重量%、望ましくは0.1~2重量%がよい。貴金属が0.01重量%より少ない場合はNO<sub>x</sub>浄化能力の向上が不十分であり、逆に5重量%を越えてもNO<sub>x</sub>浄化能力が飽和する。これら貴金属は従来の三元触媒において通常用いられている状態(形状、粒度、純度、比表面積)で用いる。このように、本発明にかかる触媒は、800℃を越える高温でも耐久性のある安価な排気ガス浄化用三元触媒となる。

【0010】本発明の触媒を製造する方法のうち、貴金属を担持させる工程ではpHを4以下又は10より大きく調製した貴金属塩水溶液を用いて貴金属を含浸又は吸着させて担持させ、乾燥後に焼成すればよい。その貴金属を共存させる工程で、貴金属塩水溶液のpHを4以下とする方法の場合は、水溶性貴金属塩としてはPdCl<sub>2</sub>、PtCl<sub>2</sub>、RuCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>Oなどの塩化物、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ru(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>などの硝酸塩、Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などのジニトロジアミン塩など、水溶液が強酸性を示すものが好ましい。

【0011】貴金属塩水溶液のpHを10より大きくして貴金属を担持する方法の場合は、テトラアミンパラジウムジクロライドPd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>やテトラアミンパラジウム水塩Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>などの塩基性水溶液にアンモニア水や酸を添加してpH>10になるように調製して用いるか、PdCl<sub>2</sub>、PtCl<sub>2</sub>、RuCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>Oなどの塩化物、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ru(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>などの硝酸塩、又はPd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などのジニトロジアミン塩などの酸性水溶液にアンモニア水を添加してpH>10になるように調製して用いる。

【0012】

【発明の効果】本発明ではZrO<sub>2</sub>を添加した又は表面に担持したアルミナを含む第1層上にペロブスカイト型複合酸化物を含む第2層を積層し、Pdなどの貴金属を共存させたので、800℃を越える高温でもペロブスカイト型結晶構造が破壊されることなく、活性を維持することができる。

【0013】

【実施例】

(実施例1) 図1はコーゼライトハニカム担体基材2上に形成された触媒層の部分断面を表わしたものである。担体基材2上にはZrO<sub>2</sub>で処理されたアルミナと耐熱セリア((Ce<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>Y<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>複合酸化物)が共存した第1層4が形成され、その第1層4上にはペロブスカイト型複合酸化物(La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>)(Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>)O<sub>3</sub>と前記と同じ耐熱セリアが共存した第2層6が形成されており、第1層4及び第2層6には貴金属としてパラジウム8が担持されている。

【0014】次に、図1の実施例を製造する方法について説明する。

手順1 : アルミナの前処理

市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末100重量部にイオン交換水50重量部を加え、攪拌して含浸させる。次に、硝酸ジルコニル(ZrO<sub>2</sub>分40.12wt%)49.9重量部をイオン交換水50重量部に溶解し、先に含水させたγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末に加えて攪拌し、40℃で30分間保持して吸着させる。その後、110℃に昇温させたオープン中で乾燥させる。30分ごとによく攪拌し、水分を飛散させた後、110℃で12時間乾燥させる。乾燥した粉末を、電気炉を用いて大気中で600℃で3時間焼成した後、乳鉢で180μm以下の大きさに粉砕し、微細なZrO<sub>2</sub>を表面に分散させたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を得た。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>の重量比は10:2であった。

【0015】手順2 : 耐熱性酸化物の製造

アルミナやペロブスカイト型複合酸化物とともに担体として用いることのある耐熱性酸化物は、市販の高比表面積の酸化セリウム粉末(CeO<sub>2</sub>比表面積130m<sup>2</sup>/g、純度99.9%/TREO(全希土類酸化物))111.9gを用意し、これにオキシ硝酸ジルコニウム(ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)水溶液(液比重1.51、液中にZrO<sub>2</sub>換算で25.0重量%含まれる)147.9g、及び硝酸イットリウム(Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)水溶液(液比重1.62、液中にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で21.7重量%含まれる)26.0gを加え、よく攪拌して混合しながら110℃で10時間大気中で乾燥した。その後、大気中で600℃で3時間焼成を行ない、耐熱セリア((Ce<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>Y<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>複合酸化物)を約150g得た。

【0016】手順3 : ペロブスカイト型複合酸化物結晶粉末の製造方法

ペロブスカイト型複合酸化物(La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>)(Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>)O<sub>3</sub>粉末の調製方法を説明する。硝酸ランタン103.9g、硝酸セリウム26.1g、硝酸コバルト34.9g、硝酸鉄72.7gを純水に溶解した水溶液0.3リットルを用意した。次に、中和共沈剤として炭酸ナトリウム50gを溶解した水溶液0.5リットルを用意した。中和共沈剤を先の水溶液に滴下し、共沈物を得た。その共沈物を十分水洗し、濾過した後、真空乾燥した。これを600℃で3時間大気中で焼成後、粉砕し、

その後、800℃で3時間大気中で焼成を行ない、さらに粉砕し、 $(La_{0.8}Ce_{0.2})(Fe_{0.6}Co_{0.4})O_3$ の粉末を作成した。

【0017】手順4 : アルミナの担持

手順1で得た $ZrO_2$ 処理済みの $Al_2O_3$ 粉末100重量部、手順2で得た耐熱セリア粉末50重量部、アルミナゾル( $Al_2O_3$ 分10.23wt%)40重量部、及び硝酸アルミニウム水溶液(硝酸アルミニウム7重量部を純水8重量部に溶解したもの)15重量部を純水97重量部とともにボールミルにて12時間混合し、スラリーを得た。このスラリーをコーセライトハニカムに流入させた後、余剰のスラリーを吹き払い、均一にコーティングした。スラリーコート後のハニカムを120℃で12時間乾燥した後、空气中で250℃、1時間焼成してアルミナ担持ハニカムを得た。アルミナを含む第1層の担持量はハニカム容量1リットル当たり60重量部であった。この状態は図1の担体基材2上に $ZrO_2$ 処理済みのアルミナと耐熱セリアとが共存した第1層4を形成した状態である。

【0018】手順5 : ペロブスカイト型複合酸化物の担持

手順3で得たペロブスカイト型複合酸化物粉末75重量部、手順2で得た耐熱セリア粉末15重量部、セリアゾル(固形分10wt%)50重量部(固形分では5重量部)、及びジルコニアゾル(固形分30wt%)3.3重量部(固形分では1重量部)を、全固形分が50wt%となるように純水48.7重量部とともにボールミルにより12時間粉砕しながら混合してスラリーを得た。このスラリーを手順4で得たアルミナ担体ハニカムに流入させた後、余剰のスラリーを吹き払い、均一にコーティングした。このスラリーコート後のハニカムを120℃で12時間乾燥させた後、空气中600℃で3時間焼成してアルミナ担体層(第1層4)の上にペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリア共存の担持層(第2層6)を有するハニカム状サンプルを得た。ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリア共存の担持層はハニカム容量1リットル当たり90重量部であった。

【0019】手順6 : 貴金属Pdの担持

硝酸パラジウム溶液(Pd濃度4.4wt%)をPd分で1.67重量部となるように38重量部計量し、イオン交換水50重量部を加え、pH<2(実測値はpH=1.8)に調製した。このパラジウム溶液に手順5で得たハニカム状サンプルを浸漬し、40℃で2時間保持してPdを吸着させた。その後、120℃で12時間乾燥させた後、空气中で600℃で3時間焼成し、図1の触媒試料を得た。

【0020】(実施例2) 図2は第2の実施例を表わす。図1の実施例と比較すると、コーセライトハニカム担体基材2上の $ZrO_2$ 処理済みアルミナと耐熱セリアとが共存した第1層4上の第2層10が、ペロブスカイト

ト型複合酸化物粉末に貴金属のパラジウム8を担持したものと耐熱セリアとが共存したものからなる点で相違している。

【0021】次に、図2の実施例の製造方法について説明する。この実施例では実施例1の手順3で得たペロブスカイト型複合酸化物粉末に予めパラジウムを担持する。その方法としては、硝酸パラジウム溶液(Pd濃度4.4wt%)をPd分で1.67重量部となるように38重量部計量し、イオン交換水50重量部を加え、pH<2(実測値はpH=1.8)に調製した。この硝酸パラジウム溶液に手順3で得たペロブスカイト型複合酸化物粉末75重量部と純水20重量部を加えて十分攪拌し、40℃で30分間保持した。その後、攪拌を続けながら120℃で12時間乾燥し、空气中600℃で3時間焼成した後、めのう乳鉢で粉砕し、180μmのメッシュを通過させた。ペロブスカイト型複合酸化物粉末75重量部に対し添加したパラジウムは金属分で1.67重量部に相当する。実施例1の手順4と同様に担体基材2に第1層4を形成した後、実施例1の手順5で第2層を形成する工程において、ペロブスカイト型複合酸化物粉末に代えて上記の手順で得たPd添加ペロブスカイト型複合酸化物粉末を用いて第2層10を形成し、図2のハニカム状サンプルを得た。

【0022】(実施例3) 図3は第3の実施例を表わしたものである。担体基材2上に第1層12として $ZrO_2$ 処理がなされていないアルミナと耐熱セリアとを共存させた層が形成され、その表層に $ZrO_2$ 14が担持されている。第1層12上にペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリアとを共存させた第2層6が形成され、第1層12及び第2層6に貴金属のパラジウム8を担持している。

【0023】図3の実施例の製造方法について説明する。実施例1の手順4で担体基材2に第1層をコーティングする際、 $ZrO_2$ 処理済みのアルミナ粉末に代えて未処理の $\gamma-Al_2O_3$ 粉末を用いてアルミナ担持ハニカム担体を得た。次に、オキシ硝酸ジルコニウム( $ZrO(NO_3)_2$ )水溶液(液比重1.51、 $ZrO_2$ 換算で25.0wt%)72重量部に純水378重量部を加えた溶液に、このアルミナ担持ハニカムを浸漬し、溶液の全量を吸着させた。その後、120℃で12時間乾燥させ、600℃で3時間焼成してアルミナと耐熱セリアが共存する第1層12上に $ZrO_2$ 層14を形成したハニカム状サンプルを得た。このハニカム状サンプルを用いて、実施例1の手順5及び手順6を順次施して、図3の触媒試料を得た。

【0024】(実施例4) 図4は第4の実施例を表わしたものである。第1層12は図3と同じくアルミナと耐熱セリアが共存した層であり、その表層に $ZrO_2$ 14を担持している。第1層12上に第2層10として図2と同じ、ペロブスカイト型複合酸化物粉末にパラジウム

7

を担持したものと耐熱セリアとが共存した層が形成されている。図4の実施例を製造する方法は、層12、14の形成を実施例3と同じ操作により行ない、その上に実施例2の第2層10形成の操作を組み合わせることによって実施することができる。

【0025】（実施例5）図5は第5の実施例を表わしたものである。第1層4は実施例1と同じく担体基材2上に形成された $ZrO_2$ 処理済みアルミナと耐熱セリアとの共存層である。その上にペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリアの共存した第2層6が形成されている。第1層4にはパラジウム8が担持されている。図5の実施例は、図1の実施例の製造方法において、第2層6と担持パラジウム8の形成順序を入れ換えれば製造することができる。

【0026】（実施例6）図6は第6の実施例を表わしたものである。第1層の構造は図3の実施例と同じく、 $ZrO_2$ 処理がなされていないアルミナと耐熱セリアとの共存層12上に $ZrO_2$ 14が担持されたものである。その第1層12上に図5の第2層と同じく、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリアとの共存層6が形成されている。第1層12にはパラジウム8が担持されている。図6の実施例は、第1層12、14の形成を図3の実施例に従って行ない、パラジウム8の担持と第2層6の形成を図5の実施例に従って行なうことにより製造することができる。

8

【0027】（実施例7）第7の実施例は、図1において第1層4と第2層6とから耐熱セリアを除いたものである。図7の実施例は、図1の実施例の第1層4及び第2層6の形成手順で、それぞれ耐熱セリアを添加するのを省略し、第2層の製造工程ではペロブスカイト型複合酸化物粉末量を90重量部とすることによって実現することができる。

【0028】（比較例a）比較例aは、ペロブスカイト型複合酸化物、耐熱セリア及び $ZrO_2$ 処理がなされていないアルミナの共存層にパラジウムを担持したものである。比較例aは、実施例1で手順1、4を省き、手順5において $ZrO_2$ 処理がなされていないアルミナ60重量部を加え、純水を108.7重量部とし、ペロブスカイト型複合酸化物、耐熱セリア及びアルミナ共存の担持層をハニカム1リットル当たり180重量部とすることにより製造することができる。

【0029】（比較例b）比較例bはすでに実用化されている自動車用触媒である $Pt-Rh/Al_2O_3$ 触媒をコーゼライトハニカム担体に担持したものである。 $Pt-Rh$ 含有量は0.54重量部であった。実施例及び比較例の触媒仕様を表1に示し、それぞれの触媒活性の測定結果を表2に示す。表2は初期及び耐久試験後の50%浄化温度を示したものである。

【0030】

【表1】

	第1層	第2層	貴金属
実施例1	ZrO <sub>2</sub> 処理Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [40] (CeZrY)O <sub>2</sub> [20]	(La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> )(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub> [75] (CeZrY)O <sub>2</sub> [15]	Pd[1.67] 第1, 2層
実施例2	ZrO <sub>2</sub> 処理Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [40] (CeZrY)O <sub>2</sub> [20]	(La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> )(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub> [75] (CeZrY)O <sub>2</sub> [15]	Pd[1.67] 第2層のみ
実施例3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [40]上にZrO <sub>2</sub> 分散 (CeZrY)O <sub>2</sub> [20]	(La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> )(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub> [75] (CeZrY)O <sub>2</sub> [15]	Pd[1.67] 第1, 2層
実施例4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [40]上にZrO <sub>2</sub> 分散 (CeZrY)O <sub>2</sub> [20]	(La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> )(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub> [75] (CeZrY)O <sub>2</sub> [15]	Pd[1.67] 第2層のみ
実施例5	ZrO <sub>2</sub> 処理Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [40] (CeZrY)O <sub>2</sub> [20]	(La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> )(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub> [75] (CeZrY)O <sub>2</sub> [15]	Pd[1.67] 第1層のみ
実施例6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [40]上にZrO <sub>2</sub> 分散 (CeZrY)O <sub>2</sub> [20]	(La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> )(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub> [75] (CeZrY)O <sub>2</sub> [15]	Pd[1.67] 第1層のみ
実施例7	ZrO <sub>2</sub> 処理Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [40] (CeZrY)O <sub>2</sub> [20]	(La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> )(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub> [90]	Pd[1.67] 第1, 2層
比較例a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [50] (La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> )(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub> [75] (CeZrY)O <sub>2</sub> [15]		Pd[1.67]
比較例b	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [100] (CeZrY)O <sub>2</sub> [50]	-----	Pt-Rh[0.54]

〔 〕内の数値は重量部を表わす。

	初期50%浄化温度(℃)			耐久後50%浄化温度(℃)		
	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>
実施例1	160	161	162	228	233	221
実施例2	156	162	160	225	238	216
実施例3	161	168	167	231	241	222
実施例4	155	167	168	224	234	219
実施例4	163	171	164	227	239	226
実施例4	166	176	166	230	244	220
実施例4	172	186	170	241	272	238
比較例a	175	201	197	283	284	268
比較例b	192	207	197	285	298	281

【0032】触媒活性の測定と耐久試験は以下のように行なった。

#### 触媒活性の測定

ハニカム状(セル数400/inch<sup>2</sup>) コージェライト担体(直径30mm、長さ50mm)に担持されたそれぞれの試料を下記のモデルガスにて活性を測定した。ガス温度は触媒への入口ガス温度で示し、室温から昇温し、\*

\*NO、CO、HC(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)のそれぞれが初期濃度の50%に低下した温度を50%浄化温度とする。

【0033】また、リッチガスとリーンガスはそれぞれ1秒毎に切り換えた。触媒を通るガス流の空間速度(SV)は30,000/時間とした。

【0034】

	リッチガス	リーンガス
CO	2.6 %	0.7 %
HC(C <sub>1</sub> 換算濃度)	0.19 %	0.19 %
H <sub>2</sub>	0.87 %	0.23 %
CO <sub>2</sub>	8 %	8 %
NO	0.17 %	0.17 %
O <sub>2</sub>	0.65 %	1.8 %
H <sub>2</sub> O	10 %	10 %
N <sub>2</sub>	残部	残部

#### 【0035】耐久試験

上記のリッチガスとリーンガスを5秒毎に切り換えて900℃で30分、750℃で30分のサイクルを15回繰り返して耐久試験を行なった。耐久試験後にも前記の方法で触媒活性を測定した。本発明による触媒はいずれも比較例よりも50%浄化温度が低く、触媒活性に優れている。また、耐久試験後の触媒のX線回折による測定の結果、比較例aでは触媒成分であるペロブスカイト型複合酸化物とアルミナが反応して生じたLaAlO<sub>3</sub>(JCPDSカードNo. 31-0022)が検出されたが、各実施例の測定結果からはLaAlO<sub>3</sub>は検出されなかった。

【0036】Pdは最表層のみに集中して担持すること

によりCOとNO<sub>x</sub>浄化性能を高め、さらに下層にも担持した場合にはHC浄化性能が向上する。下層のみに担持した場合は特にHC浄化性能が向上した。ペロブスカイト型複合酸化物とアルミナを別の層に分けて形成し、さらにアルミナ粒子表面又はアルミナ層上面にZrO<sub>2</sub>を分散させることによってペロブスカイト型複合酸化物とアルミナとの反応を防止し、触媒活性が高温でも維持できることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例の要部断面図である。

【図2】第2の実施例の要部断面図である。

【図3】第3の実施例の要部断面図である。

【図4】第4の実施例の要部断面図である。



13

14

【図5】第5の実施例の要部断面図である。

【図6】第6の実施例の要部断面図である。

【符号の説明】

2 担体基材

4  $ZrO_2$  処理されたアルミナと耐熱セリアとが共存した第1層

6 ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリアとが共存した第2層

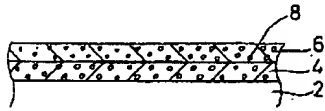
8 担持されたパラジウム

10 ペロブスカイト型複合酸化物粉末に貴金属のパラジウムを担持したものと耐熱セリアとが共存した第2層

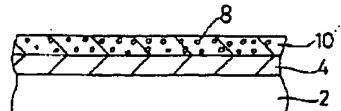
2層

12  $ZrO_2$  処理されていないアルミナと耐熱セリアとが共存した層14  $ZrO_2$  層

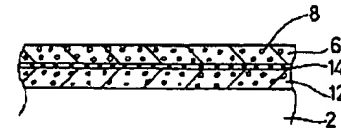
【図1】



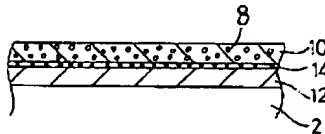
【図2】



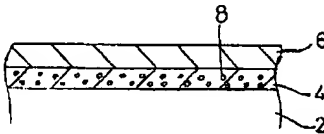
【図3】



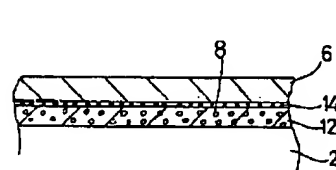
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

B 01 J 37/02

識別記号

Z A B

庁内整理番号

8017-4G

F I

技術表示箇所

3 0 1 L 8017-4G

(72) 発明者 田中 裕久

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地  
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン  
ター内

(72) 発明者 高橋 一郎

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地  
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン  
ター内

(72) 発明者 佐藤 容規

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ  
ラー工業株式会社内

(72) 発明者 松浦 慎次

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ  
ラー工業株式会社内